

Thermosetting composition.

Patent Number: ☐ EP0318880, A3, B1
Publication date: 1989-06-07
Inventor(s): HARIMOTO TOAN; NANBU TOSHIRO; KAWAMURA JO; FURUKAWA HISAO
Applicant(s):: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND (JP)
Requested Patent: ☐ JP1141952
Application Number: EP19880119762 19881126
Priority Number(s): JP19870302046 19871130
IPC Classification: C08L43/04 ; C08L101/06 ; C09D3/49 ; C09D3/82
EC Classification: C09D143/04, C09D201/06
Equivalents: AU2593988, AU618038, DE3850858D, JP2632167B2

Abstract

A thermosetting composition (A) a hydroxyl group-containing resin, (B) an alkoxysilane group-containing copolymer and (C) a curing catalyst. The film of the composition is excellent in not only adhesion, gel percentage and surface hardness but also solvent resistance, acid resistance, and stain resistance.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-141952

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 L 101/06
101/10

識別記号

L S Z
L T A

庁内整理番号

2102-4J
7019-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)6月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 熱硬化性組成物

⑮ 特 願 昭62-302046

⑯ 出 願 昭62(1987)11月30日

⑰ 発 明 者 張 本 東 安 兵庫県加古川市野口町野口129の46
⑱ 発 明 者 南 部 俊 郎 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘7-1722-20
⑲ 発 明 者 河 村 謙 兵庫県明石市二見町西二見157-50
⑳ 発 明 者 古 川 久 夫 兵庫県神戸市北区築紫が丘4丁目5-7
㉑ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
㉒ 代 理 人 弁理士 浅野 真一

明 細 書

1. 発明の名称 熱硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 水酸基を有する樹脂(A)、アルコキシシラン基含有共重合体(B)と硬化触媒(C)からなる組成物を主成分とする熱硬化性組成物。
- (2) 水酸基を有する樹脂(A)が水酸基価が20～300 mg KOH/gで、数平均分子量が500～40,000である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性組成物。
- (3) アルコキシシラン基含有共重合体(B)が分子内に重合性不飽和二重結合とアルコキシシラン基を有するアルコキシシランビニルモノマー単位を5～90重量%含むものである特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性組成物。
- (4) 硬化触媒(C)が、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和又は不飽和多価カルボン酸又はその酸無水物、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物

物又はこれらの混合物である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば自動車、産業機械、鋼製家具、家電用品、プラスチックなどの塗装に使用するための熱硬化性組成物に関する。

(従来の技術と問題点)

従来の熱硬化性塗料は、アルキドメラミン、アクリルメラミン、エポキシメラミンなどのように、メラミンが架橋剤として使用され、メラミン樹脂の臭気の問題が未解決で残されている。

本発明は、メラミンの代りに、アルコキシシラン基含有共重合体を用い、臭気の少ない熱硬化性組成物を提供することを目的とする。また、アルコキシシラン基含有共重合体の耐水性、耐汚染性、防食性、外観、低温硬化性、密着性などの良さを発揮せんとするものである。

(問題点を解決するための手段及び効果)

本発明は、水酸基を有する樹脂(A)、アルコキシ

シラン基含有共重合体(B)と硬化触媒(C)からなる組成物を主成分とする熱硬化性組成物を内容とする。

水酸基を有する樹脂(A)は、従来熱硬化性塗料として使用される油長50%以下のアルキッド樹脂ないしはオイルフリーアルキッド樹脂、アクリル変性アルキッド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、水系基含有シリコンオイル等であり、好ましくは数平均分子量が500~40,000で、水酸基価20~300eq KOH/gのものである。又、(A)と(B)の重量比は、好ましくは(A)/(B)が9/1~1/9である。本発明は、樹脂(A)の水酸基がアルコキシ基含有共重合体(B)のシリル基と反応する架橋反応を利用することで、従来のメラミンを架橋剤とする技術と明確に区別される。

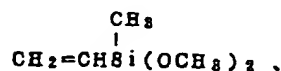
本発明において使用される水酸基を有する樹脂(A)は、従来技術で重合して得られる。アルコキシシラン基含有共重合体(B)は、主眼が実質的にポリビニル型結合からなり、末端あるいは鎖中に加水分解性基と結合した硅素原子を1分子中に少なくとも1個を有するシリル基含有ビニル樹脂で、(A)

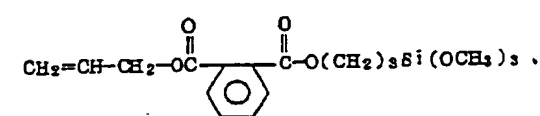
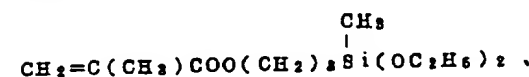
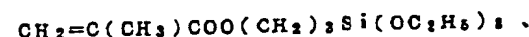
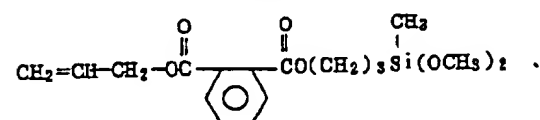
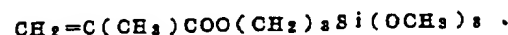
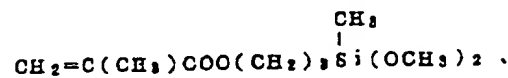
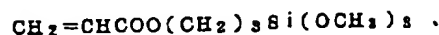
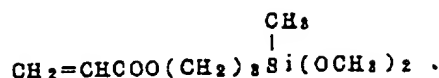
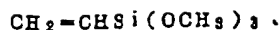
と(B)とをコールドブレンドするか、混合後、加熱(ホットブレンド)等して部分反応したものであることができる。硬化触媒(C)は、(A)と(B)の固形分100重量部に対して、0.1~20重量部好ましくは0.1~10重量部使用することができる。アルコキシシラン基含有共重合体(B)としては、ビニルモノマーと加水分解性シリル基含有モノマーとの共重合により得られ、主眼また側鎖にウレタン結合あるいはシロキサン結合を一部含んでもよい。ビニルモノマーとしては特に限定はなく、メチル(メタ)クリレート、エチル(メタ)クリレート、ブチル(メタ)クリレート、2-エチルヘキシル(メタ)クリレート、ステアシル(メタ)クリレート、ベンジル(メタ)クリレート、シクロヘキシル(メタ)クリレート、トリフロロエチル(メタ)クリレート、ペンタフロロプロピル(メタ)クリレート、ポリカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等)の炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコールとのジエステルまたはハーフエステル等の不飽和カルボン酸のエス

テル；スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、α-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエン等の芳香族炭化水素系ビニル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレート等のビニルエステルやアリル化合物；(メタ)クリロニトリル等のニトリル基含有ビニル化合物；グリシジル(メタ)クリレート等のエポキシ基含有ビニル化合物；ジメチルアミノエチル(メタ)クリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)クリレート、ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基含有ビニル化合物；(メタ)クリルアミド、イタコン酸ジアミド、α-エチル(メタ)クリルアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドン、N-ブトキシメチル(メタ)クリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン等のアミド基含有ビニル化合物；2-ヒドロキシエチル(メタ)クリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)クリレート、2-

ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール(メタ)クリルアミド、アロニクス5700(東亜合成樹脂)、Placel FA-1、Placel FA-4、Placel FM-1、Placel FM-4(ダイセル化学樹脂)等の水酸基含有ビニル化合物；(メタ)クリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびそれらの塩(アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等)、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、酸無水物、またはその塩；ビニルメチルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、マレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸等のその他のビニル化合物等が挙げられる。

アルコキシシランビニルモノマーとしては、具体的には





角が挙げられる。

これらアルコキシシランビニルモノマー単位は、共重合体(B)の中で、好ましくは5~90重量%。

る。

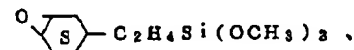
重合溶剤は炭化水素類(トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等)、酢酸エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等)、エーテル類(エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等)、ケトン類(メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、メチルイソブチルケトン、アセトン等)の如き非反応性の溶剤であれば特に限定はない。

硬化成分の硬化触媒として、具体的にはジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレート、オクチル酸スズ等の有機スズ化合物；リン酸、モノメチルホスフエート、モノエチルホスフエート、モノブチルホスフエート、モノオクチルホスフエート、モノデシルホスフエート、ジメチルホスフエート、ジエチルホスフエート、ジブチルホスフエート、ジオクチルホスフエート、ジ

より好ましくは11~70重量%含まれる。

アルコキシシランビニルモノマーとビニルモノマーの共重合体の製造法については、例えば特開昭54-26295、同57-86109、同58-157810等に表示される方法を用いればよい。アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系ラジカル開始剤を用いた溶液重合が最も好ましい。また必要に応じてn-ドデシルメルカプタン、1-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、-(H₃CO)₃Si-S-S-Si-(OCH₃)₃、(CH₃O)₃Si-S-S-Si-(OCH₃)₃等の連鎖移動剤を用い、分子量調節をする事ができる。特に加水分解性シリル基を分子中に有する連鎖移動剤、例えばγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いればシリル基含有ビニル系共重合体の末端に加水分解性シリル基を導入する事ができ

デシルホスフエート等のリン酸またはリン酸エステル；プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、グリシジルメタクリレート、グリシドール、アクリルグリシジルエーテル、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、



カーデユラE(油化シエル製)、エピコート828(油化シエル製)、エピコート1001(油化シエル製)等のエポキシ化合物とリン酸およびまたはモノ酸性リン酸エステルとの付加反応物；有機チタネート化合物；有機アルミニウム化合物；マレイン酸、パラトルエンスルホン酸等の酸性化合物；ヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、ドデシルアミン等のアミン類；これらアミンと酸性リン酸エステルとの反応物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物等が

挙げられる。これらの硬化触媒のうち、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和または不飽和多価カルボン酸又はその酸無水物、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、またはこれらの混合物が活性も高く優れている。

本発明の組成物には脱水剤は用いても用いなくとも良いが、長期にわたる安定性、くり返し使用しても問題のない安定性を確保するために脱水剤を用いる事ができる。脱水剤として、具体的にはオルト辛酸メチル、オルト辛酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、メチルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケート等の加水分解性エステル化合物がある。これらの加水分解性エステル化合物は、シリル基含有ビニル系共重合体(Ⅱ)の重合時に加えても、重合系に加えてもよい。

本発明の組成物には、用途に応じて、各種溶剤、

希釈剤、顔料(体質顔料を含む)、紫外線吸収剤、沈降防止剤、レベリング剤等の添加剤；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート等の繊維素；エポキシ樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、ポリビニルブチラール等の樹脂を添加する事ができる。

本発明の組成物は、浸漬、吹付け、刷毛塗り等の常法により、被塗物に塗布後、温度80℃以上、好ましくは55℃～850℃で硬化することができる。

(実施例)

次に、本発明の実施例を記載する。実施例中「部」および「%」は重量基準による。

樹脂製造例 1

攪拌機、温度計、還流冷却器、N₂ガス導入管、および滴下ロートを備えた反応容器に、キシレン45.9部を仕込み、N₂ガスを導入しつつ110℃に昇温した後、下に示す混合物(a)を滴下ロートにより、5時間で等速滴下した。

混合物(a)

スチレン	12.8部
メタクリル酸メチル	50.1 "
メタクリル酸ステアリル	6.9 "
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	80.2 "
キシレン	18.5 "
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	4.5 "

混合物(a)の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部、トルエン5部を1時間で等速滴下した。滴下終了後、110℃で2時間熱成の後、冷却し、樹脂溶液にキシレンを入れ、固形分を60%に調整した。得られた樹脂の特性を表1に示す。

樹脂製造例 2

樹脂製造例1の混合物(a)のかわりに、酢酸ブチル81.3部、キシレン9.5部を仕込み、下記の混合物(b)を用いた以外は樹脂製造例1と同様の方法により樹脂溶液(B)を得た。

混合物(b)

キシレン	18部
スチレン	23.3 40 "

メタクリル酸メチル	41 40部
アクリル酸ノブチル	13.5 4.5 "
メタクリル酸	8.3 8.4 "
ブタクセルFM-1 (注1)	31.8 45 "
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.8 "

(注1)ダイセル化学製：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル/ε-カプロラクトン=1/1付加物

混合物(b)の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、トルエン8.8部を1時間で等速滴下した。滴下終了後、110℃で2時間熱成の後、冷却し、キシレンで樹脂溶液の固形分を60%に調整した。得られた樹脂溶液の特性を表1に示す。

樹脂製造例 3

樹脂製造例1の混合物(a)のかわりに、下記の混合物(c)を用いた以外は樹脂製造例1と同様の方法により樹脂溶液(C)を得た。

混合物(c)

スチレン	29.4部
メタクリル酸メチル	44.1・
メタクリル酸n-ブチル	30.5・
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	2.9・
キシレン	8.7・

混合物(c)の調下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部、トルエン1部を1時間で等速滴下した。調下終了後、110℃で2時間熱成の後、冷却し、キシレンで樹脂溶液の固形分を60%に調整した。得られた樹脂溶液の特性を表1に示す。

表 1

特 性 値	樹 脂 溶 液	A	B	C
	不揮発分(%)	60	60	60
	粘 度 (28℃, cps)	900	4400	19400
	酸価(KOH/g solid)	0	2.1	0
	水酸基価(KOH/g solid)	0	108	0
	色 数(ガードナー)	<1	<1	<1

実施例1, 2, 3、参考例1, 2, 3及び4は表2の処方、ペイントシエカーでミルベースを1時間攪り、カットパツクを入れて、更に30分乾燥してエナメルとした。

試験片は、未処理鉄板を#40サンドペーパーで研磨し、キシレンで脱脂して使用した。塗装法は上記各エナメルにキシレン/ブタノール70/30の混合溶剤を用い、適量に希釈し、吹付スプレーし、20分間放置し、140℃×30分で焼付けた。

表8は、各実施例、参考例の評価結果である。表8の評価結果から明らかな通り、実施例1, 2, 3では密着性、ゲル分率、表面硬度が高いだけでなく、耐溶剤性、耐汚染性が良く、優れた塗料組成物であることが分る。

(以下余白)

表 2

	実 施 例					参 考 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
白エナメル										
樹脂溶剤 B	42		42							
ミルベース							42			
ハリ72-60(注1)		42						42		
チタン白 R-CR98	24	24	24	24	24		24	24	24	24
キシレン	18	18	18	18	18		18	18	18	18
2-メチル	20	20	20	20	20		20	20	20	20
カットパツク	18	18	18	18	18		18	18	18	18
DP-8 (注3)	0.36	0.36					0.36			
DM-20 (注4)	0.36	0.36					0.36			
TN-80.1(注5)			0.36							
キシレン	187	187	141	144	178		178	144	144	144
計	120	120	120	120	120		120	120	120	120

(注1) 播磨化成(株)製、大豆脂肪酸短油型アルキッド樹脂

(注2) 播磨化成(株)製、ブチル化メラミン樹脂

(注3) 大八化学(株)製、ジオクチルアジッドホスフェート

(注4) 花王(株)製、N, N-ジメチルデシルアミン

(注5) 秀化学工業(株)製、ジオクチルスズマレート

(以下余白)

	実施例				参考例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
	白エナメル	白エナメル (注1)	白エナメル (注2)	白エナメル (注3)	白エナメル	白エナメル	白エナメル	白エナメル
成分	10	10	10	10	10	10	10	10
硬化	2H	H	3H	F	HB	HB	HB	F
ゲル分率	97	96.2	98.2	97	78.8	66.8	9.8	97
耐トルエン性	○	○	○	○	×	×	○	×
耐ガソリン性	○	○	○	○	×	×	○	○
耐酢酸性	○	○	○	○	×	×	×	×
耐マジンク性 (注6)	○	○	○	○	×	×	×	×

特開平1-141952 (6)

(注1) ゴバン目セロテープは試験片(100/100を10点、0/100を0点とする)

(注2) JIS-5400に基づき測定した。

(注3) 140℃×80分焼付後のフィルムを抽出溶媒アセトンの中に24時間置き、乾燥機にて60℃×1時間乾燥させ、冷却後、重量を測定しゲル分率を計算した。

(注4) 試験片を140℃×80分焼付後、トルエンを浸した脱脂綿で10回ラビングし表面状態を観察した。

(注5) 試験片を140℃×80分焼付後、レギュラーガソリンを浸した脱脂綿で10回ラビングして表面状態を観察した。

(注6) 試験片を140℃×80分焼付後、油性マジックで幅5mm×長さ2cmで線をつけ、24時間後、メタノールで拭き取り、表面状態を観察した。

特許出願人 鐵源化学工業株式会社
代理人 井理士 浅野 真一

自発手続補正書

昭和62年8月27日

特許庁長官 吉田 文 殿

1. 事件の表示

昭和62年 特 許 第 302046 号

2. 発明の名称

熱硬化性組成物

3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市北区中之島三丁目2番4号

氏 名 (名称) 鐵源化学工業株式会社

代表者 新 納 真 人

4. 代 理 人

住 所 大阪市西京町1丁目13番2号

氏 名 (名称) 井理士 浅野 真一

5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補 正 の 対 象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補 正 の 内 容

別紙の通り

イ. 明細書第3頁8～9行

「500～40,000で、……ものである。」

を「500～40,000、より好ましくは

1,500～40,000で、水酸基価が10～

300、より好ましくは20～1,500mgKOH/g

のものである。」に補正する。

ロ. 同第15頁11行目「1に示す。」の下に、

次の文を加入する。

「樹脂製造例4
樹脂製造例1の混合物(a)のかわりに、酢酸ブチル31.3部、キシレン8.6部を仕込み、下記の混合物(d)を用いた以外は製造例1と同様にして樹脂溶液(D)を得た。

混合物(d)

キシレン 18部

ステレン 14部

メタクリル酸メチル 7部

アクリル酸エーブチル 26部

メタクリル酸 0.3部

ブタクセルFM-1 19.7部

メタクリル酸2-ヒドロキシエチル 13部



特開平1-141952(7)

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.8部
混合物(d)の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイ
ソブチロニトリル0.2部、トルエン3.8部を1
時間で等速滴下した。以下、製法例1と同様に
して樹脂を得た。その特性を表1に示す。」
へ、同第15頁の表1の記載を下記の通り補正す
る。

「実施例1, 2, 3」を「実施例1, 2, 3及
び4」に補正する。

ホ、同第17頁の表2の記載を下記の通り補正す
る。

(以下余白)

表 1

樹脂溶度		A	B	C	D
特 性 値	不揮発分(%)	60	60	60	60
	粘 度 (25℃, cps)	900	4400	19400	5100
	酸 価 (KOH/g solid)	0	2.0	0	2.0
	水 酸 基 価 (KOH/g solid)	0	73	0	145
	色 数 (ガードナー)	<1	<1	<1	<1

ニ、同第16頁の1行目および12~13行の各、

へ、同第18頁2行目

「キッド樹脂」を「キッド樹脂(水酸基価70
~80、分子量3,000~4,000)」に補正す
る。

ト、同第19頁の表3の記載を下記の通り補正す
る。

(以下余白)

表 2

実施例	例				例				例			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
白エナメル	42				42				42			
樹脂溶度B	42				42				42			
0												
ハフマン R-001	42				42				42			
ハフマン R-002	42				42				42			
ハフマン R-003	42				42				42			
ハフマン R-004	42				42				42			
ハフマン R-005	42				42				42			
ハフマン R-006	42				42				42			
ハフマン R-007	42				42				42			
ハフマン R-008	42				42				42			
ハフマン R-009	42				42				42			
ハフマン R-010	42				42				42			
ハフマン R-011	42				42				42			
ハフマン R-012	42				42				42			
ハフマン R-013	42				42				42			
ハフマン R-014	42				42				42			
ハフマン R-015	42				42				42			
ハフマン R-016	42				42				42			
ハフマン R-017	42				42				42			
ハフマン R-018	42				42				42			
ハフマン R-019	42				42				42			
ハフマン R-020	42				42				42			
ハフマン R-021	42				42				42			
ハフマン R-022	42				42				42			
ハフマン R-023	42				42				42			
ハフマン R-024	42				42				42			
ハフマン R-025	42				42				42			
ハフマン R-026	42				42				42			
ハフマン R-027	42				42				42			
ハフマン R-028	42				42				42			
ハフマン R-029	42				42				42			
ハフマン R-030	42				42				42			
ハフマン R-031	42				42				42			
ハフマン R-032	42				42				42			
ハフマン R-033	42				42				42			
ハフマン R-034	42				42				42			
ハフマン R-035	42				42				42			
ハフマン R-036	42				42				42			
ハフマン R-037	42				42				42			
ハフマン R-038	42				42				42			
ハフマン R-039	42				42				42			
ハフマン R-040	42				42				42			
ハフマン R-041	42				42				42			
ハフマン R-042	42				42				42			
ハフマン R-043	42				42				42			
ハフマン R-044	42				42				42			
ハフマン R-045	42				42				42			
ハフマン R-046	42				42				42			
ハフマン R-047	42				42				42			
ハフマン R-048	42				42				42			
ハフマン R-049	42				42				42			
ハフマン R-050	42				42				42			
ハフマン R-051	42				42				42			
ハフマン R-052	42				42				42			
ハフマン R-053	42				42				42			
ハフマン R-054	42				42				42			
ハフマン R-055	42				42				42			
ハフマン R-056	42				42				42			
ハフマン R-057	42				42				42			
ハフマン R-058	42				42				42			
ハフマン R-059	42				42				42			
ハフマン R-060	42				42				42			
ハフマン R-061	42				42				42			
ハフマン R-062	42				42				42			
ハフマン R-063	42				42				42			
ハフマン R-064	42				42				42			
ハフマン R-065	42				42				42			
ハフマン R-066	42				42				42			
ハフマン R-067	42				42				42			
ハフマン R-068	42				42				42			
ハフマン R-069	42				42				42			
ハフマン R-070	42				42				42			
ハフマン R-071	42				42				42			
ハフマン R-072	42				42				42			
ハフマン R-073	42				42				42			
ハフマン R-074	42				42				42			
ハフマン R-075	42				42				42			
ハフマン R-076	42				42				42			
ハフマン R-077	42				42				42			
ハフマン R-078	42				42				42			
ハフマン R-079	42				42				42			
ハフマン R-080	42				42				42			
ハフマン R-081	42				42				42			
ハフマン R-082	42				42				42			
ハフマン R-083	42				42				42			
ハフマン R-084	42				42				42			
ハフマン R-085	42				42				42			
ハフマン R-086	42				42				42			
ハフマン R-087	42				42				42			
ハフマン R-088	42				42				42			
ハフマン R-089	42				42				42			
ハフマン R-090	42				42				42			
ハフマン R-091	42				42				42			
ハフマン R-092	42				42				42			
ハフマン R-093	42				42				42			
ハフマン R-094	42				42				42			
ハフマン R-095	42				42				42			
ハフマン R-096	42				42				42			
ハフマン R-097	42				42				42			
ハフマン R-098	42				42				42			
ハフマン R-099	42				42				42			
ハフマン R-100	42				42				42			

特開平1-141952(8)

手続補正書

昭和63年11月27日

特許庁長官 吉田 文 殿



1. 事件の表示

昭和62年 特許 第302046号

2. 発明の名称

熱硬化性組成物

3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市北区中之島三丁目2番4号

(034) 大阪化学工業株式会社

代 表 者 新 納 真 人

4. 代 理 人

住 所 大阪市西区京町筋1丁目13番2号

電話 5-5 番 (電話 06-441-4177)

氏 名 (0932) 弁理士 浅 野 真 一



5. 補正命令の日付

昭和63年8月28日付手続補正書の

第4頁目の表2および第8頁目の表3

8. 補正の内容 別紙の通り



表 1

	実 施 例					参 考 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
白エナメル										
密着性 ¹	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
硬 度 ²	2H	H	3H	3H	3H	2H	2H	2H	2H	2H
ゲル分率 ³	87	86.2	88.3	87	88.3	87	86.3	88.3	87	87
耐トルエン性 ⁴	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐ガソリン性 ⁵	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐汚染性 ⁶	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
赤マシツク										
黒マシツク										

表 2

	実 施 例					参 考 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
白エナメル										
密着性 ¹	42		35			42				42
硬 度 ²				24						
ゲル分率 ³		42								
耐トルエン性 ⁴	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
耐ガソリン性 ⁵	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
耐汚染性 ⁶	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
赤マシツク	18	18	27	38	18	18	18	18	18	18
黒マシツク										
計	137	137	141	141	141	141	141	141	141	141

表 3

	実 施 例					参 考 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
白エナメル										
密着性 ¹	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
硬 度 ²	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
ゲル分率 ³	87	86.2	88.3	87	88.3	87	86.3	88.3	87	87
耐トルエン性 ⁴	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐ガソリン性 ⁵	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐汚染性 ⁶	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
赤マシツク										
黒マシツク										

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成7年(1995)4月25日

【公開番号】特開平1-141952
 【公開日】平成1年(1989)6月2日
 【年通号数】公開特許公報1-1420
 【出願番号】特願昭62-302046
 【国際特許分類第6版】

C08L 101/06 LSZ 7242-4J
 101/10 LTA 7242-4J

手続補正書

平成6年8月22日

特許庁長官 高 島 孝 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第302046号

2. 発明の名称

熱硬化性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市北区中之島三丁目2番4号

氏名(名称) (004) 龍島化学工業株式会社

代表者 古 田 武

4. 代理人

住所 大阪市西区京町堀1丁目13番2号

高橋ビル5階(電話 06-441-4177)

氏名 (003) 弁護士 渡 野 真 一

5. 補正の対象

明細書全文

6. 補正の内容

前記訂正明細書のとおり

訂正明細書

1. 発明の名称

熱硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 水酸基価が20〜300mg KOH/gである水酸基を有する樹脂(A)、アルコキシシラン基含有共重合体(B)と硬化触媒(C)からなる組成物を主成分とする熱硬化性組成物。
- (2) 水酸基を有する樹脂(A)が数平均分子量が500〜40,000である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性組成物。
- (3) アルコキシシラン基含有共重合体(B)が分子内に置換性不飽和二重結合とアルコキシシラン基を有するアルコキシシランビニルモノマー単位を5〜90重量%含むものである特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性組成物。
- (4) 硬化触媒(C)が、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、脂肪又は不飽和多価カルボン酸又はその酸無水物、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物又はこれらの混合物である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば自動車、産業機械、建築家具、家電用品、プラスチックなどの用途に使用するための熱硬化性組成物に関する。

(従来の技術と問題点)

従来の熱硬化性材料は、アルキドメラミン、アクリルメラミン、エポキシメラミンなどのように、メラミンが架橋剤として使用され、メラミン樹脂の臭気の問題が未解決で残されている。

本発明は、メラミンの代りに、アルコキシシラン基含有共重合体を用い、臭気の少ない熱硬化性組成物を提供することを目的とする。また、アルコキシシラン基含有共重合体の耐水性、耐汚染性、防食性、外観、低熱硬化性、密着性などの良さを発揮せんとするものである。

(問題点を解決するための手段及び効果)

本発明は、水酸基を有する樹脂(A)、アルコキシシラン基含有共重合体(B)と硬化剤(C)からなる組成物を主成分とする軟硬化性組成物を内容とする。

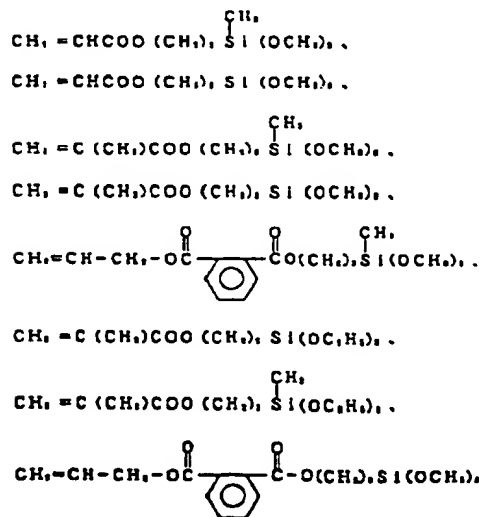
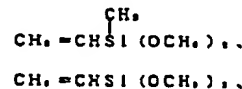
水酸基を有する樹脂(A)は水酸基価が20~300mg KOH/gであり、例えば従来の軟硬化性材料として使用される塩基50%以下のアルキッド樹脂ないしはオイルフリーアルキッド樹脂、アクリル酸性アルキッド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、水酸基含有シリコンオイル等であり、好ましくは数平均分子量が500~40,000、より好ましくは1,500~40,000で、水酸基価が20~300、より好ましくは20~150mg KOH/gのものである。又、(A)と(B)の重量比は、好ましくは(A)/(B)が9/1~1/9である。本発明は、樹脂(A)の水酸基がアルコキシシラン基含有共重合体(B)のシリル基と反応する縮合反応を利用することで、従来のメラミンを硬化剤とする技術と明確に区別される。

本発明において使用される水酸基を有する樹脂(A)は、従来の技術で成して得られる。アルコキシシラン基含有共重合体(B)は、主鎖が実質的にポリビニル系からなり、末端あるいは側鎖に加水分解性基と結合した硅素原子1分子中に少なくとも1個を有するシリル基含有ビニル樹脂で、(A)と(B)とをコールドブレンドするか、混合液、加熱(ホットブレンド)等して部分反応したものでつくることが出来る。硬化剤(C)は、(A)と(B)の固形分100重量部に対して、0.1~20重量部好ましくは0.1~10重量部使用することが出来る。

アルコキシシラン基含有共重合体(B)としては、ビニルモノマーと加水分解性シリル基含有モノマーとの共重合により得られ、主鎖また側鎖にウレタン結合あるいはシロキサン結合を一部含んでもよい。ビニルモノマーとしては特に限定はなく、メチル(メタ)クリレート、エチル(メタ)クリレート、ブチル(メタ)クリレート、2-エチルヘキシル(メタ)クリレート、ステアシル(メタ)クリレート、ベンジル(メタ)クリレート、シクロヘキシル(メタ)クリレート、トリフロロエチル(メタ)クリレート、ペンタフロロプロピル(メタ)クリレート、ポリカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等)の炭素数1~20

の直鎖または分岐のアルコールとのジエステルまたはハーフエステル等の不飽和カルボン酸のエステル；ステレン、α-メチルステレン、クロロステレン、ステレンスルホン酸、4-ヒドロキシステレン、ビニルトエン等の芳香族炭化水素系ビニル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアルファレート等のビニルエステルやアリル化合物；(メタ)クリロニトリル等のニトリル基含有ビニル化合物；グリシジル(メタ)クリレート等のエポキシ基含有ビニル化合物；ジメチルアミノエチル(メタ)クリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)クリレート、ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基含有ビニル化合物；(メタ)クリルアミド、イタコン酸ジアミド、α-エチル(メタ)クリルアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドン、N-ブチルシメチル(メタ)クリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン等のアミド基含有ビニル化合物；2-ヒドロキシエチル(メタ)クリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)クリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール(メタ)クリルアミド、アロニクス6700(東亜合成(株)製)、Placel FA-1、Placel FA-4、Placel PM-1、Placel PM-4(ダイセル化学(株)製)等の水酸基含有ビニル化合物；(メタ)グリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびそれらの塩(アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等)、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、酸無水物、またはその塩；ビニルメチルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロビレン、ブタジエン、イソブレン、マレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸等のその他のビニル化合物等が挙げられる。

アルコキシシランビニルモノマーとしては、具体的には



等が挙げられる。

これらアルコキシシランビニルモノマー単位は、共重合体(B)の中で、好ましくは5~90重量%、より好ましくは1~70重量%含まれる。

アルコキシシランビニルモノマーとビニルモノマーの共重合体の製造法については、例えば特開昭54-85395、同57-38108、同58-157810等に表示される方法を用いればよい。アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系ラジカル開始剤を用いた溶液重合が最も好ましい。また必要に応じてn-ドデシルメルカプタン、1-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシ

ラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、- (H; CO), Si-S-S-Si- (OCH₃)₂, (CH₃O), Si-S-S-Si (OCH₃)₂, 等の連鎖移動剤を用い、分子重量調節をすることが出来る。特に加水分解性シリル基を分子中に有する連鎖移動剤、例えばγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いればシリル基含有ビニル系共重合体の末端に加水分解性シリル基を導入することができる。

混合溶剤は炭化水素類(トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等)、酢酸エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等)、エーテル類(エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等)、ケトン類(メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、メチルイソブチルケトン、アセトン等)の他非反応性の溶剤であれば特に限定はない。

(C)成分の硬化剤として、具体的にはジブチルスズジウレレート、ジブチルスズジマレート、ジブチルスズジウレレート、ジブチルスズジマレート、ジブチルスズジウレレート等の有機スズ化合物；リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェート等のリン酸またはリン酸エステル；プロピレンオキサライド、ブチレンオキサライド、シクロヘキセンオキサライド、グリシジルメタクリレート、グリシドール、アクリルグリシジルエーテル、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン



カーデユラE(油化シエル(株)製)、エポコート828(油化シエル(株)製)、エポコート1001(油化シエル(株)製)等のエポキシ化合物とリン酸およびまたはモノ酸リン酸エステルとの付加反応物；有機チナキレート化合物；有

複アルミニウム化合物、マレイン酸、パラトルエンスルホン酸等の酸性化合物；ヘキシルアミン、 γ - γ -エチルヘキシルアミン、N、N'-ジメチルドデシルアミン、ドデシルアミン等のアミン類；これらアミンと酸性リン酸エステルとの反応物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物等が挙げられる。これらの硬化剤のうち、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、過剰または不飽和多価カルボン酸又はその酸無水物、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、またはこれらの混合物が活性も高く優れている。

本発明の組成物には脱水利用しても用いなくても良いが、長期にわたる安定性、くり返し使用しても問題のない安定性を確保するために脱水利用する事ができる。脱水利用として、具体的にはオルトメチル、オルトエチル、オルトプロピル、オルトブチル、メチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケート等の加水分解性エステル化合物がある。これらの加水分解性エステル化合物は、シリコン含有ビニル系化合物(B)の重合時に加えても、重合系に加えてもよい。

本発明の組成物には、用途に応じて、各種溶剤、増粘剤、顔料(体質顔料を含む)、紫外線吸収剤、耐候防止剤、レベリング剤等の添加剤；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート等の樹脂系；エポキシ樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、ポリビニルブチラール等の樹脂を添加する事ができる。

本発明の組成物は、浸漬、吹付け、粉末塗布時の溶剤により、被塗物に塗布後、温度30℃以上、好ましくは55℃〜85℃で硬化することができる。

(実施例)

次に、本発明の実施例を記述する。実施例中、「部」と及び「%」は質量基準による。

樹脂組成例 1

原料種、組成分、溶剤、硬化剤、N、ガス導入管、および下ロートを備えた反応容器に、キシレン45.9部を仕込み、N、ガスを導入しつつ110℃に昇温

した後、下を示す混合物(a)を滴下ロートにより、5時間等で滴下した。

混合物(a)

スチレン	12.8部
メタクリル酸メチル	50.1部
メタクリル酸ステアリル	0.9部
γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	30.2部
キシレン	13.5部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	4.5部

混合物(a)の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部、トルエン5部を1時間で等速滴下した。滴下終了後、110℃で2時間加熱の後、冷却し、樹脂溶液にキシレンを入れ、固形分を60%に調整した。得られた樹脂溶液(A)の特性を表1に示す。

樹脂組成例 2

樹脂組成例1のキシレン45.9部のかわりに、酢酸ブチル31.8部、キシレン9.5部を仕込み、混合物(a)にかえて下記の混合物(b)を用いた以外は樹脂組成例1と同様の方法により樹脂溶液(B)を得た。

混合物(b)

キシレン	10部
スチレン	28.3部
メタクリル酸メチル	7.1部
アクリル酸n-ブチル	32.5部
メタクリル酸	0.3部
ブタクセルF M-1 (注1)	31.8部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.8部

(注1) ダイセル化学製：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル/α-カプロラクトン=1/1付加物

混合物(b)の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、トルエン3.8部を1時間で等速滴下した。滴下終了後、110℃で2時間加熱の後、冷却し、キシレンで樹脂溶液の固形分を60%に調整した。得られた樹脂

溶液の特性を表1に示す。

樹脂組成例 3

樹脂組成例1の混合物(a)のかわりに、下記の混合物(c)を用いた以外は樹脂組成例1と同様の方法により樹脂溶液(C)を得た。

混合物(c)

スチレン	20.4部
メタクリル酸メチル	44.1部
メタクリル酸n-ブチル	30.5部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	2.9部
キシレン	8.7部

混合物(c)の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部、トルエン1部を1時間で等速滴下した。滴下終了後、110℃で2時間加熱の後、冷却し、キシレンで樹脂溶液の固形分を60%に調整した。得られた樹脂溶液の特性を表1に示す。

樹脂組成例 4

樹脂組成例1のキシレン45.9部のかわりに、酢酸ブチル31.8部、キシレン9.5部を仕込み、混合物(a)にかえて下記の混合物(d)を用いた以外は樹脂組成例1と同様にして樹脂溶液(D)を得た。

混合物(d)

キシレン	18部
スチレン	14部
メタクリル酸メチル	7部
アクリル酸n-ブチル	26部
メタクリル酸	0.3部
ブタクセルF M-1	38.7部
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	13部
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.8部

混合物(d)の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、トルエン3.8部を1時間で等速滴下した。以下、樹脂組成例1と同様にして樹脂

溶液を得た。その特性を表1に示す。

表 1

樹脂溶液	A	B	C	D
不揮分 (%)	60	60	60	60
粘度 (23℃ cps)	800	400	10400	5100
酸価 (KOH/g solid)	0	2.0	0	2.0
水酸基価 (KOH/g solid)	0	73	0	143
色数 (ガードナー)	<1	<1	<1	<1

実施例1、2、3及び4、参考例1、2、3及び4は表2の如く、ペイントシエカーでミルベースを1時間攪り、カットバックを入れて、更に30分間攪拌してエナメルとした。

試験片は、未処理板を240サンドペーパーで研磨し、キシレンで脱脂して使用した。塗膜は上記各エナメルにキシレン/ブタノールが70/30の混合溶剤を用い、適量に希釈し、吹付スプレーし、20分間放置し、140℃×30分で焼付けた。

表3は、各実施例、参考例の評価結果である。表3の評価結果から明らかな通り、実施例1、2、3及び4では堅固性、ゲル分率、表面硬度が高いだけでなく、耐腐蝕性、耐汚染性が良く、優れた塗料組成物であることが分る。

表 2

		実 施 例				参 考 例			
白エナメル		1	2	3	4	1	2	3	4
ミ ル ベ ー ス	樹脂溶液 B	42		33		42			42
	樹脂溶液 C						42		
	樹脂溶液 D				24				
	ハリフタール SFG42-60X (注1)		42					42	
	チタン白 R-CR93	24	24	24	24	24	24	24	24
	キシレン	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	2mmφ ガラスビーズ	20	20	20	20	20	20	20	20
カ ツ ト バ ツ ク	樹脂溶液 A	18	18	27	36	18	18		
	バンセミン 125-60 (注2)							18	18
	DP-8 (注3)	0.36	0.36				0.36		
	ファーマン DM-20 (注4)	0.36	0.36				0.36		
	TN-801 (注5)			0.36	0.36				
	キシレン	13.7	13.7	14.1	14.1	14.4	13.7	14.4	14.4
	計	120	120	120	120	120	120	120	120

(注1) 播磨化成(株)製、大豆脂肪酸短油型アルキッド樹脂(水酸基価70~80、分子量3,000~4,000)

(注2) 播磨化成(株)製、ブチル化メラミン樹脂

(注3) 大八化学(株)製、ジオクチルアジツドホスヘート

(注4) 花王(株)製、N,N-ジメチルドデシルアミン

(注5) 堺化学工業(株)製、ジオクチルスズマレート

表 3

		実 施 例				参 考 例			
白エナメル		1	2	3	4	1	2	3	4
密着性 ^(*)		10	10	10	10	10	8	10	10
硬 度 ^(**)		2H	H	3H	3H	HB	3H	H	F
ゲル分率 ^(**)		97	96.2	98.3	97	7.8	66.3	98	97
耐トルエン性 ^(*)		○	○	○	○	×	×	○	×
耐ガソリン性 ^(*)		○	○	○	○	×	×	○	○
耐汚染性 ^(**)									
赤マジック		○	○	○	○	×	×	×	△
黒マジック		○	○	○	○	×	×	△	△

(*) ゴバン目セロテープはく離試験(100/100を10点、0/100を0点とする)

(*) JIS-5400に基づき測定した。

(*) 140℃×30分焼付後のフィルムを抽出溶媒アセトンの中に24時間置き、乾燥機にて60℃×1時間乾燥させ、冷却後、重量を測定しゲル分率を計算した。

(*) 試験片を140℃×30分焼付後、トルエンを浸した脱脂綿で10回ラビングし表面状態を観察した。

(*) 試験片を140℃×30分焼付後、レギュラーガソリンを浸した脱脂綿で10回ラビングして表面状態を観察した。

(*) 試験片を140℃×30分焼付後、油性マジックで幅5mm×長さ2cmで跡をつけ、24時間後、メタノールで拭き取り、表面状態を観察した。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.